

## Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search  
Report of EP 08 76 820 1.0  
Your Ref.: 705-1896154/NAH

PUBLICATION NUMBER : 2002324585  
PUBLICATION DATE : 08-11-02

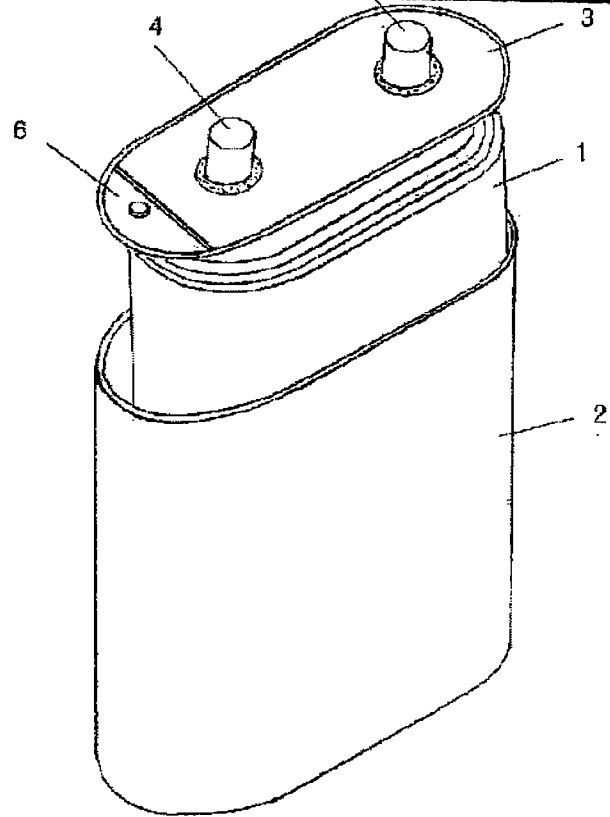
APPLICATION DATE : 24-04-01  
APPLICATION NUMBER : 2001126616

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : MURAI TETSUYA;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 10/42

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY AND  
CAPACITY RESTORING METHOD  
THEREOF



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery in which a part not opposed to a counter electrode for pasting a metal lithium to an electrode is not required, and lithium is evenly supplementary-charged over the entire electrode even if the electrode is long and large.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode other than metal lithium, and a nonaqueous electrolyte. It is provided with a third electrode containing metal lithium which does not contact the electrolyte and is not connected to the positive electrode and the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-324585

(P2002-324585A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-ミ-ト\* (参考)

H 0 1 M 10/40  
10/42

H 0 1 M 10/40  
10/42

Z 5 H 0 2 9  
Z 5 H 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-126616 (P2001-126616)

(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 村井 哲也

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

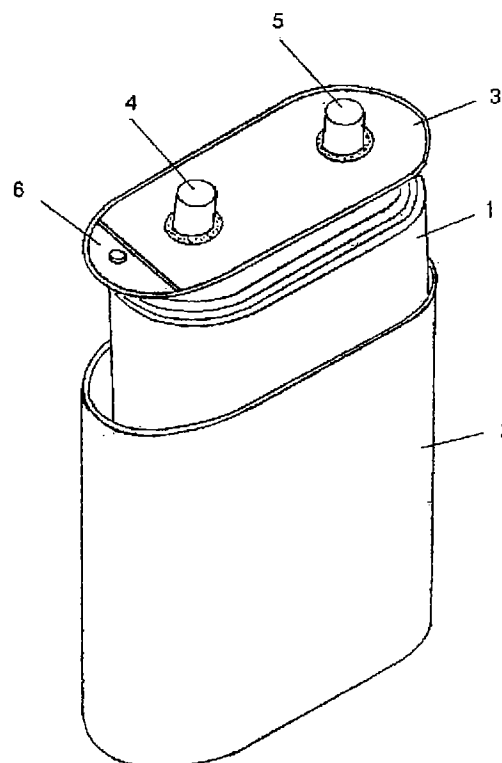
Fターム (参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK02 AK03  
AK05 AK16 AK18 AL02 AL07  
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM16 BJ24 CJ04 HJ12 HJ19  
5H030 AA10 AS08 BB15 BB18

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその容量回復方法

(57) 【要約】

【課題】電極に金属リチウムを貼り付けるための対極との未対向部を必要とせず、また、電極が長くて大きい場合にも、電極全体に均一にリチウムの補充電を行なうことのできる非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極と、金属リチウム以外の負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、金属リチウムを含み、電解液と接触せず、正極および負極に接続されない第3電極を備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、金属リチウム以外の負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、金属リチウムを含み、電解液と接触せず、正極および負極に接続されない第3電極を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 第3電極を電解液と接触させ、正極または負極のいずれか一方の電極と第3電極間に通電することにより、前記いずれかの電極にリチウムを吸蔵させることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池の容量回復方法。

【請求項3】 第3電極を複数備えたことを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 巻回型発電要素と平板状第3電極とを備え、前記平板状第3電極の平面が前記巻回型発電要素の巻回中心軸に垂直であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質二次電池およびその容量回復方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】非水電解質二次電池は、高エネルギー密度という特徴を生かして、小型・携帯用電子機器の電源として、広く利用されている。また、近い将来、電気自動車への応用も期待されているため、大型の非水電解質二次電池の開発がすすめられている。

【0003】非水電解質二次電池は、正極活物質および負極活物質にリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用している。具体的には、正極活物質としてコバルト酸リチウム等の遷移金属の複合酸化物を、負極活物質としてリチウム、リチウム合金やグラファイト等の炭素質材料を用いる。非水電解質二次電池の反応は、充電では正極活物質から放出されたリチウムが負極活物質に吸蔵され、放電では負極活物質に吸蔵されているリチウムが放出されて正極活物質に吸蔵される。

【0004】また、非水電解質二次電池の電解液としては、エチレンカーボネートやエチルメチルカーボネート等の各種炭酸エステルを含む混合有機溶媒に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のリチウム塩を溶解させた非水電解液を使用している。

【0005】このような非水電解質二次電池の中では、負極に黒鉛等の炭素材料を使用し、この炭素材料にリチウムを吸蔵・放出させる、いわゆるリチウムイオン電池は、金属リチウムを使用した電池と比較して、安全性が高く、しかも高エネルギー密度で長寿命であるという特長をもっている。さらに最近では、負極材料として、酸化珪素( $\text{SiO}$ )や珪素( $\text{Si}$ )、あるいはこれらの粒子の表面を炭素で被覆したものが使用され、炭素材料と同様な特長をもつことが明らかとなってきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、非水電解質二次電池の、炭素材料や酸化珪素( $\text{SiO}$ )や珪素( $\text{Si}$ )、あるいはこれらの粒子の表面を炭素で被覆したもの等の負極材料は、非水電解液を構成する有機溶媒や支持塩と反応する。そして、これらの負極材料の表面に有機物被膜を形成する。この有機物被膜を形成する反応は、負極材料中に吸蔵されたリチウムを消費する自己放電反応であることが知られている。

【0007】この自己放電反応は、非水電解質二次電池を組立て、有機電解液を注入した後は、継続的に進行する。特に非水電解質二次電池を充電状態で長期間放置すると、上述の自己放電反応が進行して、負極材料中に吸蔵されているリチウムが消費され、電池の容量が低下したり、正極と負極の容量バランスがとれなくなり、充放電反応に支障をおよぼすという問題があった。

【0008】このような問題を解決するためのひとつの方法として、例えば特開平11-185809号公報に記載されているように、負極に直接金属リチウムを貼り付け、リチウム源を補充するという、いわゆる「プリチャージ法」が提案された。しかしながら、このプリチャージ法において、正極と対向した負極に金属リチウムを貼り付けて充放電を行なうと、充電時にその部分でリチウムのデンドライトが発生し、内部短絡が起こるという問題があった。また、負極の、正極と対向していない部分(未対向部)に直接金属リチウムを貼り付ける方法は、大型の非水電解質二次電池のように、電極が非常に長く、大きい場合には、電極全体に均一にリチウムが行き渡らないという問題があった。

【0009】また、特表平11-509959号公報や特開平10-270090号公報に記載されているように、あらかじめ電池内部に金属リチウムやリチウム合金を備えた第3電極を設けておき、この第3電極と負極とを接続してプリチャージを行い、負極の不可逆容量を補充する方法も提案されている。

【0010】ここで、不可逆容量とは、非水電解質二次電池において炭素材料を負極に使用した場合、初期充電で負極中に吸蔵されたリチウムの全てを放電によって放出することはできず、放電後も負極中に残留するリチウム量のことをさし、この不可逆容量を減少させる必要があった。

【0011】従来の、金属リチウムやリチウム合金を備えた第3電極を用いる方法は、不可逆容量を減少させるためのものであり、第3電極から不可逆容量相当分を負極に充電するもので、電池を通常の充放電に使用する前にのみ第3電極は使用されていた。そのため、ある程度の充放電サイクルを繰り返した後に、電池の正極または負極のいずれかの電極の容量不足が生じた場合、その不足分の容量を回復することができなかった。

【0012】また、上記の例のように、金属リチウムを

電池内で電解液と接触させた状態でとりつけた場合、予想以上に容量低下が大きい場合にそなえて、金属リチウムのために大きなスペースが必要であり、長期間保存した場合には、金属リチウムと電解液の界面に絶縁皮膜が形成され、その後に第3電極に通電しても電流が少ししか流れず、リチウムの溶出が不十分となる恐れがあり、さらに、電池内部で正極または負極と第3電極が接触し、正極では過放電状態、負極では過充電状態になるという問題があった。

【0013】本発明はこのような問題を解決し、電極に金属リチウムを貼り付けるための対極との未対向部を必要とせず、また、大型の非水電解質二次電池のように、電極が長くて大きい場合にも、電極全体に均一にリチウムの充電を行なうことのできる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0014】

【問題を解決する手段】請求項1の発明は、正極と、金属リチウム以外の負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、金属リチウムを含み、電解液と接触せず、正極および負極に接続されない第3電極を備えたことを特徴とする。

【0015】請求項1の発明によれば、放電容量の低下した電極を充電することが可能な非水電解質二次電池が得られる。

【0016】請求項2の発明は、上記非水電解質二次電池の容量回復方法であって、第3電極を電解液と接触させ、正極または負極のいずれか一方の電極と第3電極間に通電することにより、前記いずれかの電極にリチウムを吸蔵させることを特徴とする。

【0017】請求項2の発明によれば、電極に金属リチウムを貼り付けるための対極との未対向部を必要とせず、また、電極が長くて大きい場合にも、電極全体に均一にリチウムの充電を行なうことのできる非水電解質二次電池が得られる。

【0018】請求項3の発明は、上記非水電解質二次電池において、第3電極を複数備えたことを特徴とする。請求項3の発明によれば、電極全体により均一にリチウムの充電を行なうことのできる非水電解質二次電池が得られる。

【0019】請求項4の発明は、上記非水電解質二次電池において、巻回型発電要素と平板状第3電極とを備え、前記平板状第3電極の平面が前記巻回型発電要素の巻回中心軸に垂直であることを特徴とする。

【0020】請求項4の発明によれば、容易に電極全体に均一にリチウムの充電を行なうことのできる非水電解質二次電池が得られる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を、長円筒型電池ケースに巻回型発電要素を収納した大型非水電解質二次電池を例として説明する。なお、ここで大型非水電

質二次電池とは、一般に容量が50Ah以上の非水電解質二次電池をさすが、本発明は、これよりも容量が小さい電池にも適用可能なことはいうまでもない。

【0022】図1～図3は、カセット型第3電極を用いる本発明の長円筒型非水電解質二次電池の構造を示したものであり、カセット型第3電極を取付けない状態の電池の構造を図1に、カセット型第3電極の構造を図2に、さらに、カセット型第3電極を取付けた状態の電池の断面構造を図3に示す。

【0023】図1～図3において、1は発電要素、2は電池ケース、3は電池蓋、4は正極端子、5は負極端子、6は開閉可能な扉、7は第3電極の端子、8は第3電極の蓋、9はハーメチックシール、10は集電板、11は金属リチウム、12はカセットケース、13は電解液、14は外部直流電源である。

【0024】発電要素1は、正極とセパレータと負極とを交互に重ねあわせて長円筒型に巻回したものであり、電池ケース4としては長円筒型金属ケースを使用し、正極端子4および負極端子5は、電池蓋3とはハーメチックシール等によって絶縁されている。負極活物質としては金属リチウム以外の、例えばグラファイト等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用している。

【0025】本発明の非水電解質二次電池が通常の状態であって充電している場合は、電池蓋3の一部に設けられた開閉可能な扉6は閉じられている。そして、第3電極は電池とは切り離されて、第3電極の金属リチウム11はカセットケース12の内部に収納されている。そのため、リチウムは水等と反応することはない。

【0026】つぎに、この電池を長時間使用し、負極の容量が自己放電によって消費され、負極の容量が減少して正極－負極間の容量バランスがくずれた場合には、図3に示したように、第3電極をカセットケースから取り出し、電池の開閉可能な扉6を開いて、電池に第3電極を装着し、金属リチウム11が電解液13の中に浸漬するようにし、その後、第3電極の端子7と負極端子5とを接続し、外部電源14を用いて負極が充電される方向に通電して充電すると、負極の容量は元の状態に回復し、正極－負極間の容量バランスが保たれるようになる。通電終了後には、電池から第3電極を取り出し、電池の開閉可能な扉6を閉じ、第3電極の金属リチウム11はカセットケース12の内部に収納されて電解液13とは接触していない状態に戻り、電池は通常の充放電に使用される。

【0027】第3電極が使用されない場合には、金属リチウム11部分をカセットケース12に収納しておけば、第3電極は必要な時にいつでも使用することができる。なお、第3電極のカセットケースから取り出し・収納や、第3電極の電池への装着・取り出しは、水分等の悪影響を避けるため、ドライルームのようなできるだけ水分のない雰囲気中で行なう必要がある。

【0028】図4および図5は、本発明の第3電極を備えた非水電解質二次電池の他の例の断面構造を示したものであり、図4は電池が通常の状態であって充電している場合、図5は正極-負極間の容量バランスがくずれて、第3電極を使用して負極を補充充電している場合を示す。図4および図5において、記号1〜14は図1〜図3と同じものを示し、15はローラーである。第3電極としては、帯状集電板に金属リチウムを取付けたものを使用した。

【0029】本発明の電池が通常の状態であって充電している場合は、図4に示すように、第3電極の帯状集電板10と金属リチウム11はローラー15に巻きつけられていて、金属リチウム11と電解液13は接触していない。同時に、第3電極の端子7は正極端子4および負極端子5とは接続されていない。したがって、この状態では、金属リチウム11は電池反応に関与しない。

【0030】つぎに、この電池を長時間使用し、負極の容量が自己放電によって消費されると、負極の容量が減少して正極-負極間の容量バランスがくずれた場合には、図5に示したように、ローラー15から帯状集電板10と金属リチウム11を巻き戻し、金属リチウム11を電解液13の中に浸漬させ、その後、第3電極の端子7と負極端子5とを接続し、外部電源14を用いて負極が充電される方向に通電して補充充電することにより、負極の容量は元の状態に回復し、正極-負極間の容量バランスが保たれるようになる。通電終了後には、第3電極はローラー15に巻き戻され、金属リチウム11は電解液13とは接触していない図4の状態に戻り、電池は通常の状態の充電に使用される。

【0031】本発明において、第3電極の構造としては、特に限定されるものではなく、平板状や棒状など、種々の形状とすることができる。また、電池に取付ける第3電極の数は1個に限らず、電池の大きさや容量により、複数個使用してもよい。

【0032】なお、上記の例では、負極の容量が減少した場合について述べたが、負極とは反対に、正極の容量が減少して正極-負極間の容量バランスがくずれた場合には、正極と第3電極を接続して、正極の容量を補充すればよい。

【0033】つぎに、本発明の非水電解質二次電池が巻回型発電要素を備え、この巻回型発電要素の巻回中心軸が角型電池ケースの開口面と平行であり、さらに巻回型発電要素の平面部分と電池ケースの開口面とが垂直になるように挿入された構造の場合には、第3電極としては平板状とし、巻回型発電要素と第3電極の関係は、平板状第3電極の平面が巻回型発電要素の巻回中心軸に垂直であるようにすることが好ましい。

【0034】図6は、そのような電池における、巻回型発電要素と電池ケースの関係を示したもので、図6において、1は巻回型発電要素、2は電池ケース、16は電池

ケースの開口面、17は巻回型発電要素の巻回中心軸、18は巻回型発電要素の平面部分である。本発明の角型非水電解質二次電池においては、電池ケース2へ巻回型発電要素1を、図6に示した矢印の方向に挿入する。すなわち、この巻回型発電要素1の巻回中心軸17が、角型電池ケースの開口面16と平行であり、さらに巻回型発電要素の平面部分18と電池ケースの開口面16とが垂直になるように挿入されている。このような構造とすることにより、巻回型発電要素を電池ケースに挿入する際の電極の端面の損傷を防止し、内部短絡のない電池が得られる。

【0035】巻回型発電要素と平板状第3電極を、平板状第3電極の平面が巻回型発電要素の巻回中心軸に垂直であるような配置とすることにより、第3電極と正極または負極とを通電した場合、発電要素には、巻回型発電要素の巻回中心軸に平行な方向からリチウムイオンが供給される。一方、平板状第3電極の平面が巻回型発電要素の平面部と平行になるように配置した場合には、リチウムイオンは巻回型発電要素の平面部に垂直な方向からは発電要素に供給されず、あいかわらず巻回型発電要素の巻回中心軸に平行な方向から供給されるため、外部電源から高電圧を印加しなくなるとなる。

【0036】なお、上記の説明では、負極活物質が炭素質材料の場合についてのみ説明したが、負極活物質としてはこれ以外にも、スズ酸化物、ケイ素酸化物またはケイ素などの、炭素質材料と同様の不可逆容量をもつ負極活物質を使用する場合にも、本発明は有効である。

【0037】また、本発明の非水電解質二次電池の発電要素の形状は、巻回型、折りたたみ型、スタック型など、種々の形状の発電要素を使用することができる。また、電池の形状としては、角型、円筒型、長円筒型など、あらゆる形状の電池を使用することができる。なお、本発明は電池の容量にかかわらず使用可能であるが、電池内部の空間に比較的余裕のある、容量が50Ah以上の大型の非水電解質二次電池において特に有効である。

【0038】本発明の電池においては、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、γ-ブチロラクトン、スルホラ、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【0039】さらに非水電解液に含有させる塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}$

3 CO<sub>2</sub>等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0040】さらにアルカリ金属を吸蔵放出可能な正極物質としては、無機化合物として、組成式 $Li_x M O_2$ 、又は $Li_y M_2 O_4$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物を用いることができる。その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $FeOOH$ 、 $FeO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $TiO_2$ 、 $TiS_2$ 、オキシ水酸化ニッケル等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性有機高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、前記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0041】本発明の電池において、隔離体としては、従来の微細孔をもったポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系セパレータを用いることができるし、これらのセパレータと高分子固体電解質と組み合わせて使用してもよい。場合によってはポリオレフィン系セパレータを使用せずに、有機電解液を含んだ高分子固体電解質のみを使用してもよい。この有機電解液を含んだ高分子固体電解質としては、ゲル系高分子固体電解質や有孔性高分子固体電解質などを用いることができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【0043】活物質としてのコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）80wt%と導電助剤としてのアセチレンブラック8wt%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）12wt%とを混合し、N-メチルピロリドン（NMP）を加えてペースト状に調製し、これを幅150mm、長さ1500cm、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、100℃で乾燥してNMPを蒸発させ、両面に活物質層を備えた厚さ240μmの正極板を製作した。

【0044】負極板は、活物質としてのグラファイト（黒鉛）92wt%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8wt%とを混合し、N-メチルピロリドン（NMP）を加えてペースト状に調製し、これを幅155mm、長さ1550cm、厚さ20μmの銅箔の両面に塗付し、100℃で乾燥してNMPを蒸発させ、両面に活物質層を備えた厚さ170μmの負極板を製作した。セパレータとしては、幅160mm、厚さ40μmのポリエチレン微多孔膜を使用した。

【0045】得られた正極板及び負極板の端部にそれぞれリード端子を溶接した。正極リード端子には厚み100μmのアルミニウム片を用い、負極リード端子には厚み100μmのニッケル片を用いた。その後、正極リード端子と負極リード端子がともに巻きはじめ部となるよ

うにし、正極板、セパレータ、負極板およびセパレータがこの順序で交互に重なり合うようにし、ポリエチレンの長方形の巻芯を中心として、長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に長円渦状に巻回して、160×90×35mmの大きさの巻回型発電要素とした。

【0046】この巻回型発電要素を、高さ190mm、幅95mm、厚さ40mmのステンレスケース中に、図1に示したように挿入し、長円筒型電池を組み立てた。なお、電池蓋には第3電極を挿入する開閉可能な扉部分を備えた。そして、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比率1：1で混合し、1mol/lの $LiPF_6$ を加えた電解液を真空注液した。一定時間経過後、電池蓋とケースを密封溶着して、公称容量100Ahの電池を製作した。

【0047】第3電極としては、図2に示したのと同様の、集電体としての厚さ20μmの銅板の片面に、厚さ1mmのリチウムを貼り付けた、リチウム部分の大きさが180mm×90mmの電極を用いた。この第3電極は、使用しない場合はステンレス製のカセットケースに収納されている。

【0048】上記の同じ電池を20セル用いて、25℃において、1CAの電流で4.1Vまで、続いて4.1Vの定電圧で2時間充電するという初回充電をおこなった。その後、放電は1CAの電流で2.0Vまで、充電は1CAの電流で4.1Vまで、続いて4.1Vの定電圧で2時間という条件で充放電を50サイクル繰り返した。

【0049】その後、これらの20セルを、10セルずつAグループとBグループに分けた。Aグループについては、50サイクル終了ごとに第3電極を挿入して、外部電源を用いて、負極と第3電極間に、負極が充電される方向に、1サイクル目からの放電容量劣化分を回復するだけの電気量を通電し、つぎの50サイクルの充放電を行なった。一方、Bグループについては、第3電極は一切使用せず、そのまま充放電を続けた図7に、AグループおよびBグループの電池の、充放電サイクル数と放電容量の関係を示す。図7において、記号○はAグループの、また記号●はBグループの電池を示す。なお、図7の放電容量は、各グループの電池の10セルの平均値とした。

【0050】図7に示したように、Aグループの電池においては、1サイクル目の放電容量は50Ahであるが、50サイクル目の放電容量は48Ahまで減少しており、放電容量劣化分は2Ahである。そこで、50サイクル目の放電終了後、負極と第3電極間に、負極が充電される方向に、0.01CA（0.5A）で4時間通電（放電容量劣化分の2Ahに相当）し、負極放電容量を1サイクル目と同じ50Ahまで回復させた。同様に、100サイクル目の放電容量劣化分は2.5Ahで

あるので、0.01CA(0.5A)で5時間通電を、また150サイクル目の放電容量劣化分は3.5Ahであるので、0.01CA(0.5A)で7時間通電を行なった。

【0051】図7から明らかなように、Bグループの電池では充放電サイクル数が増加するにしたがって放電容量は減少したのに対し、本発明の電池であるAグループの電池の放電容量は、第3電極を用いて通電した後は、放電容量が回復していることが示された。

【0052】

【発明の効果】本発明により、長期間保存または長期サイクル時における容量の低下分を、金属リチウムを備えた第3電極によって補充電することができる。また、本発明において、第3電極は、補充電に使用する時以外は電池の電解液と接触せず、さらに、正極や負極と接続されていないため、保存中に変化することはない。本発明は、長くて大きな電極を使用する、容量が50Ah以上の大型の非水電解質二次電池に対して特に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の長円筒型非水電解質二次電池の、第3電極を取付けない状態の構造を示す図。

【図2】本発明の、カセット型第3電極の構造を示す図。

【図3】本発明の長円筒型非水電解質二次電池の、第3電極を取付けた状態の構造を示す断面図。

【図4】本発明の他の例の、電池が通常の充放電をして

いる状態を示す断面図。

【図5】本発明の他の例の、電池を補充電をしている状態を示す断面図。

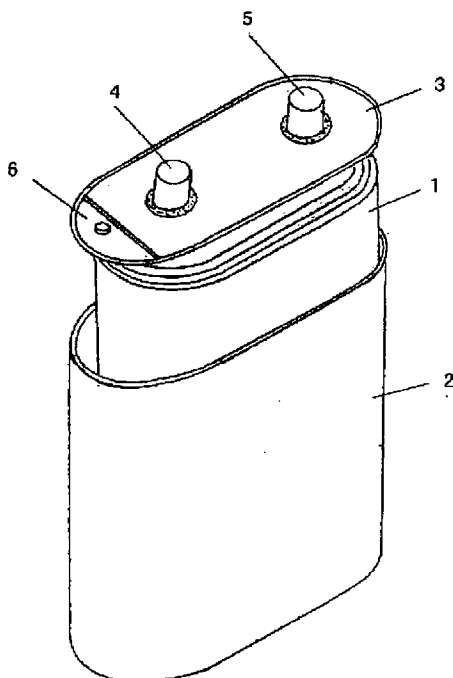
【図6】本発明の角型非水電解質二次電池、の巻回型発電要素と第3電極の関係を示す斜視図。

【図7】AグループおよびBグループの電池の、充放電サイクル数と放電容量の関係を示す図。

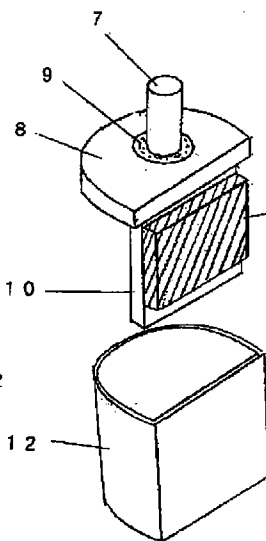
【符号の説明】

- 1 巻回型発電要素
- 2 電池ケース
- 3 電池蓋
- 4 正極端子
- 5 負極端子
- 6 開閉可能な扉
- 7 第3電極の端子
- 8 第3電極の蓋
- 9 ハーメチックシール
- 10 集電体
- 11 金属リチウム
- 12 カセットケース
- 13 電解液
- 14 外部直流電源
- 15 ローラー
- 16 電池ケースの開口面
- 17 巻回型発電要素の巻回中心軸
- 18 巻回型発電要素の平面部分

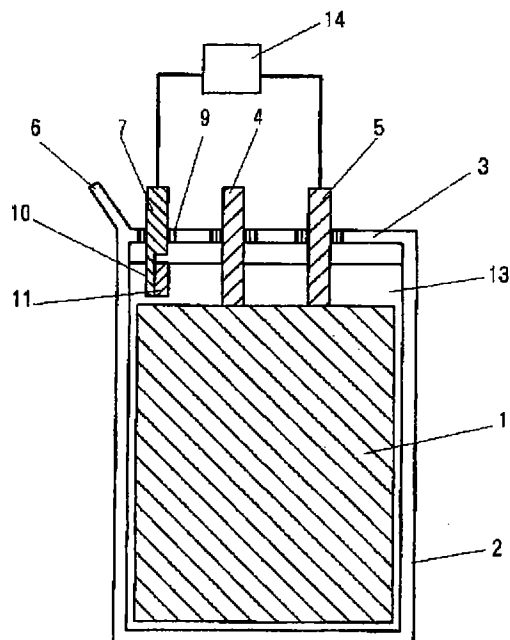
【図1】



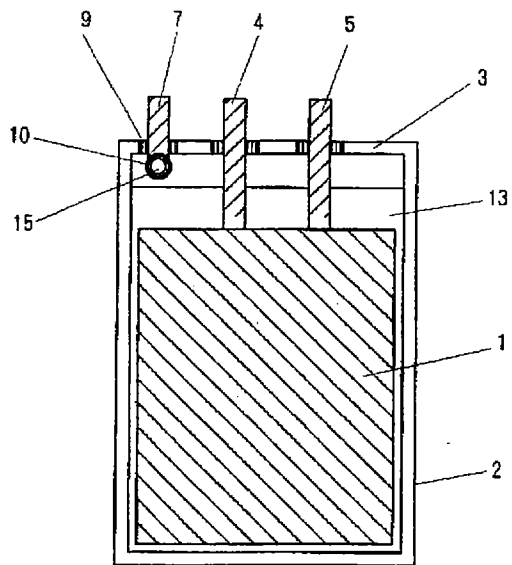
【図2】



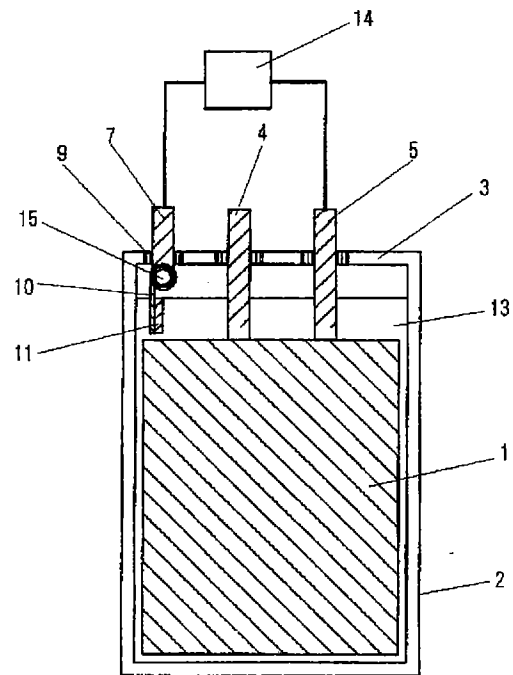
【図3】



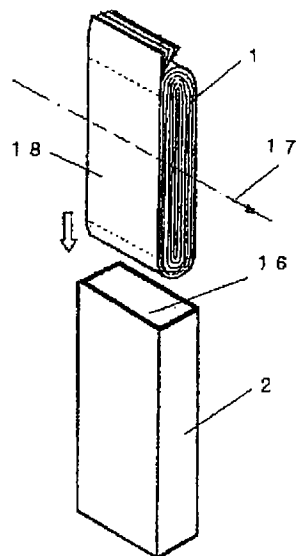
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

